

PCT/DE 00/01885
10/018634

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DE60/1885



09 AUG 2000

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

4

BEST AVAILABLE COPY

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

REC'D	09 AUG 2000
WIPO	PCT

Aktenzeichen: 199 27 895.4

Anmeldetag: 18. Juni 1999

Anmelder/Inhaber: Chem.-Ing. (FH) Christa Schönfeld,
Geilenkirchen/DE

Bezeichnung: Stufenkombinierte industrielle dynamisch-
chemische Herstellung von strukturierten
Diamantsystemen (SD) aus hybriden Koh-
lenstoffphasen

IPC: C 01 B 31/06

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. Juli 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Agurks



Stufenkombinierte industrielle dynamisch-chemische Herstellung von strukturierten Diamantsystemen (SD) aus hybriden Kohlenstoffphasen.
(Dynamic-Chemical-Hybride-Deposition - "DCHD")

Stichwort: Dynamic-Chemical-Hybride-Deposition (DCHD)

Anmelder: Chem.-Ing.(FH) Christa Schönefeld, Heinrich-Zille-Weg 2, 52511 Geilenkirchen

Erfinder: Chem.-Ing.(FH) Christa Schönefeld

Datum der ersten Einreichung: 21.01.1999

< E N T W U R F >

1. Technisches Gebiet / Kurzbeschreibung / Ziel- und Aufgabenstellung

Die Erfindung betrifft ein industrielles Verfahren zur stufenkombinierten dynamisch-chemischen Herstellung von strukturierten synthetischen Diamanten (SD) aus hybriden Kohlenstoff-Phasen (DCHD – Dynamic-Chemical-Hybride-Deposition). Grundlage bildet dabei ein zentraler technologischer Schritt, der in Ergänzung mit weiteren und zusätzlichen Stufen vorteilhaft ausgestaltet werden kann.

Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren stellt einen *Komplex* von *industriellen Technologien* in Teilschritten (Stufen) dar und hat in diesem Technologieverbund nachstehende Zielsetzung und Aufgabenstellung:

- Die großtechnologische Herstellung von Strukturdiamanten in nano- und mikroskaligen Kristallit- und Clusterbereichen,
- die Formierung (Deposition) von strukturierten Industriediamanten mit neuen Herausstellungseigenschaften,
- die Realisierung einer kontinuierlichen Komplex-Technologie unter effizienten wirtschaftlichen (hohe Ausstoßraten), technischen und ökologischen Optimalaspekten.

Grundlage der Erfindung bilden erkundete und in die Praxis umgesetzte physikalische und chemische Gesetzmäßigkeiten der Diamantkristallbildung nach Martensit-Mechanismen sowie der Bindungsbildung von isolierten Kohlenstoffatomen aus Spender- und Spendermaterialien im Rahmen einer promovierten Hybridisierung unter extremen chemischen sowie kurzzeitphysikalischen Bedingungen stofflicher Ionisation.

2. Stand der Technik

Anwendung finden gegenwärtig zur Diamanterstellung neben statisch-katalytischen Hochtemperatur-Druck-, Stoßdruck-, physikalischen (PVD)- und chemischen (CVD) sowie kombinierte Verfahren, insbesondere sgn. dynamische Verfahren für die Erzeugung von dispersen Diamantsystemen, vorwiegend Cluster, die auf der Umsetzungswirkung energiereicher Stoffe und Verbindungen beruhen, insbesondere nach:

- Nature, Vol.333, No. 6172, 2.June 1988: „Diamonds in detonation soot“, Greiner u.a., Los Alamos National Laboratory
- Proc.AIRAPT in Conf.High Pressure Sci.Technol. 1991:“Synthesis of diamond by explosive methods“, Vodolaga, B.K. u.a.
- Diamond Conference 1997, Aug. 3.-5., Edinburgh, Scotland: „Modification and Characterisation of Diamond-Nanopowders“, Ch.Schönefeld, u.a.
- Conference of Nanomaterials 1998, Krasnojarsk, „Detonation Synthesis of UDD on special Medium“, Petrov, u.a.

Grundlage der o.a. Verfahren bilden die Gesetzmäßigkeiten, die bei der chemischen Umsetzung von hochenergetischen kondensierten Stoffen, vorwiegend mit negativer Sauerstoffbilanz zu verzeichnen sind.

Sie bestehen im wesentlichen darin, daß der bei einer chemischen Umsetzung von hochenergetischen Stoffen freigesetzte und durch die Generatorgas-Reaktion charakterisierte kondensierte Kohlenstoff solchen Anfangs- und Randbedingungen ausgesetzt wird, daß eine Phasenumwandlung in Diamant, vorwiegend nach Diffusionsmechanismen erfolgen kann.

Zu den hauptsächlichsten Bedingungen dieser Phasenwandlung gehören die Formierung von Druck- und Temperaturwerten in der Ebene CHAPMANN-JOUGE (CJ-Parameter), die dem Bereich der stabilen kondensierten Diamant-Phase im Druck-Temperatur-C-Diagramm entsprechen und kurzzeitig einwirken sowie die Sicherstellung entsprechender technologischer Maßnahmen zur Verhinderung bzw. Einschränkung der Phasenrückbildung der dabei stochastisch formierten Diamantsysteme.

Wesentliche Nachteile dieser Verfahren sind:

- Der chemisch-physikalisch bedingte und unwirtschaftlich geringe Prozeß-Output (stöchiometrisch $\leq 4 - 6\%$, bezogen auf die effektive Wirkungsmaße des eingesetzten Energieträgers),
- die prozeßabhängige geringe Reinheit der Diamantphase ($< 98\%$; Anteil der kubischen Diamantphase des Kohlenstoff) sowie große Massenanteile ($\leq 48\%$) von Lonsitit (hexagonale Diamantphase des Kohlenstoff)
- der prozeßtechnologisch bedingte hohe Anteil von nichtdiamanthaltigen Stoffen und Verbindungen in der primären Synthesemasse mit Anteilen von 70 – 55 %, der außerordentlich umfangreiche technische und wirtschaftliche Aufwendungen für die Purifikation und Aufbereitung erforderlich macht sowie
- die ausschließliche Verwendung von hochenergetischen Verbindungen als Wirk- und Spendersystem mit explosiven und insbesondere brisanten Eigenschaften und
- die äußerst geringen technischen und technologischen Möglichkeiten zur Prozeß- und Produktgestaltung sowie –variation (Parameterdotierung und –clonierung).

3. Gegenstand der Erfindung / Beispielhafte Erfindungsbeschreibung / Technische Offenbarung

Im Gegensatz zu dem o.a. Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, bei einem Verfahren der eingangs erwähnten Art der *industriellen dynamisch-chemischen Herstellung von strukturierten Diamantsystemen aus hybriden Kohlenstoff-Phasen mit ergänzenden technologischen Kombinationsstufen*, die erwähnten Nachteile zu vermeiden und Abhilfe zu schaffen insbesondere dahingehend, daß eine wirtschaftlich effiziente Prozeßausbeute bei gleichzeitiger hoher Phasenreinheit (100 %) zu sichern sowie gezielte Strukturen des erzeugten Werkstoffes – Diamant (Morphologie, dotierte Kenn- und Leistungscharakteristika) technologisch, mit hoher technischer und ökonomischer Verfügbarkeit und Prozeßsicherheit mit Phasencharakter gewährleistet wird.

Die Lösung dieser Aufgabe basiert auf der Erkenntnis, hybride Kohlenstoff-, vorrangig Kohlenwasserstoffverbindungen mit überwiegend ungesättigten Kohlenstoffbindungen, in einen hochenergetischen und kurzzeitlichen chemischen und thermogasdynamischen Prozeß derart einzuführen, daß zum Einen die Herausbildung von kondensiertem Kohlenstoff stöchiometrisch unterstützt wird und zum Anderen, die Koaleszenz bereits formierter bzw. depositionierter Diamant-Cluster aus der Reaktion unter Bedingungen negativer Sauerstoffbilanz des jeweiligen Energieträgers initiiert und optimal im komplexen System vollzogen werden kann.

Die Elektronen-Promovierung mit nachgesetzter Hybridisierung bilden dabei optimale Teilprozesse der Bindungsbildung des Kohlenstoffes in die Diamantphase, vorwiegend nach dem Martensit - Mechanismus.

Dieser Prozeß kann dabei durch nachstehende mathematische Bildungsformel /1/ beschrieben werden:

$$M_{SD} = D_i \cdot M_{SDmax} \left[1 - 11,291 \cdot \exp \left(\frac{6134,8}{E_{max,sw}} \right) \right]^{1/11},$$

worin:

M_{SD} - die Masse der erzeugten Struktur-Diamanten (SD) in ME (Masseeinheiten),

D_i - der Depositionierungs-Koeffizient der jeweiligen Technologie-Stufe $i = 1, 2, 3, \dots$,

M_{SDmax} - der maximale Bildungsanteil von SD im Bestand der dynamisch-chemischen Reaktionssprodukte (stöchiometrischer Wert),

$E_{max,sw}$ - die Innere Energie der dynamisch-chemischen Reaktionsprodukte in Bereichen direkter und reflektierter Stoßwellenfronten (Zentrum und Wandungen des Reaktionsvolumens)

bedeuten.

Der Depositionierungs-Koeffizient D_i kann dimensionslose Zahlenwerte in Bereichen von 1,0 bis 10,92 einnehmen und stellt die Summe von Einzelkoeffizienten dar, die in funktionaler Abhängigkeit von einer Reihe spezifischer Stoffcharakteristika und technologischer Verfahrensbedingungen stehen und den jeweiligen Massanteil (M_{SD}) sowie Morphologie und Eigenschaften der hergestellten Struktur-Diamanten bestimmen.

3.1 Kombinations-Herstellungsstufe $i = 1$ ($D_i = 1$)

3.1.1 Technisch - technologische Anfangs- und Randbedingungen

- Technische Verfügbarkeit eines geschlossenen Hochdruck-Reaktionsvolumens (HDR) als technologische Grundvoraussetzung mit Festigkeitswerten: $P_{dyn} \geq 10^5 \text{ bar}$, $10^{-6} \text{ sek.} / P_{stat.} \geq 50 \text{ bar}$, sowie mit verfügbaren technologischen und Betriebsstoffanschlüssen.
- Geometrische Abmaße des HDR:
 - $R / H \text{ mod } 4 - 6$, (R - innerer Radius, H - Wandungsdicke)
 - $L / H \text{ mod } 8,6 - 9,2$, (L - Länge)

Anmerkung: Die Bezeichnung **mod** (Abkürzung des Wortes MODUS oder im Plural MODI) ist ein in der Analogie- und Ähnlichkeitstheorie klassifizierter Begriff und beschreibt eine nicht geometrische Ähnlichkeitsfunktion, d.h. ein Objekt oder ein Prozeß sind sich nicht in einem geometrischen Verhältnis ähnlich (z.B.: die Abmaße eines Körpers im Verhältnis 1 : 2, oder 1 : 3 usw.) sondern in einem MODUS, der wiederum eine exakte mathematische Funktion (in der Regel eine exponentielle Funktion) darstellt. Im vorliegenden Falle ist der Analogiemodus : $\text{mod} = A \cdot f(\exp 6134,8 / E_{\max,sw})$, wobei A der sgn. Modusfaktor darstellt.

- Verfügbarkeit chemisch reiner Energieträger- und Kohlenstoffspendermaterialien in kondensierter Phase (z.B.: 1,3,6-Tri-Nito-Toluol, $\mu O \leq -74\%$) / Trimethylentrinitramin, $\mu O \leq -21,6\% \leftrightarrow 50/50$.
- Geometrie der Energieträgerkombination: Analog-Modus = mod - HDR
- Einzustellende Prozeßparameter und -bedingungen:
 - Druckplateau im Chem-Peack: $P \geq 20 - 30 \text{ Gpa}$
 - Temperaturplateau im Chem-Peack: $T \geq 4000 \text{ K}$
 - Länge des P / T - Plateaus: $t \leq 3 \cdot 10^{-6} \text{ sek.}$
 - Reaktionsgeschwindigkeit / Stoßwellenfront: $D \geq 8,32 \cdot 10^3 \text{ m / sek.}$
 - Atmosphärischer Vorspanndruck: $P_{\text{atm}} \leq -0,6 \text{ Mpa}$
 - Inertgas-Betriebsdruck: $P_{\text{inert}} \leq +0,823 \text{ Mpa (N}_2, \text{CO}_2, \text{Ar, He, spez. Gemische,...)}$
 - Reaktionsort: Zentrum HDR (+ 0,00)

3.1.2 Prozeßmechanismen

- Martensit – Kristallbildungsmechanismus mit einher gehender Promovierung (2s-e auf p-Niveau)
- Prozeßergebnis: $M_{SD} = / 4,821\% /$ bei $M_{ET} = 100\%$ (M_{ET} - Masse des Energieträgers).
- Besondere/hervorzuhebende Eigenschaften : Hydrophile Oberflächen _ Charakteristika

Anmerkung: Der angeführte sowie die im weiteren genannten Werte für M_{SD} drücken das prozentuale Verhältnis zur Gesamtmasse des eingesetzten Energieträgers bzw. des Kohlenstoffspendermaterials aus (z.B.: Masse des Energieträgers = 1000 g; $M_{SD} = 48,21 \text{ g}$ bei $M_{SD} = / 4,821\% /$).

3.2 Kombinations-Herstellungsstufe $i = 2$ ($D_i = 1,625$) **Zentral-/Basis-Technologie-Stufe**

3.2.1 Technisch-technologische Anfangs- und Randbedingungen

- wie Pkt. : 3.1.1; zuzüglich:
- Einsatzformierung Kühlmedium (dest. Wasser / Eis) in Geometrie - mod HDR
 - Dicke der Kühlmedium-Ummantelung: $D_k = 3 \text{ mod HDR / mod } D_{ET}$
 - Alternative: $P_{\text{inert}} = +/- 0,00$

3.2.2 Prozeßmechanismen

- Martensit – Kristallbildungsmechanismus, dto. Pkt.: 3.1.2
- Prozeßergebnis: $M_{SD} = / 7,82\% /$, dto.

- Besondere/hervorzuhebende Eigenschaften : Zwitter-Ionische Oberflächen-Charakteristika

Beispiel:

- Volumen der Hoch-Druck-Reaktionskammer : 1,0 m³
- Masse des Energieträgers : 0,1 kg
- Dicke der Kühlmedium-Ummantelung : >= 30 mm
- Parameter wie unter 3.1.1
- Prozeßergebnis : M_{SD} = 7,8 g Struktur – Diamanten (SD)

3.3. Kombinations-Herstellungsstufe i = 3 (Di = 2,583)

3.3.1 Technisch-technologische Anfangs- und Randbedingungen

- wie Pkt.: 3.1.1; zuzüglich:
- Einsatz eines Inertgases, sondern eines Trägergemisches, bestehend aus Äthylen / Butan / Propan im Volumenverhältnis 20 / 40 / 40.

3.3.2 Prozeßmechanismen

- Martensit – Kristallbildungsmechanismus mit Promovierung-und Hybridisierung
- Prozeßergebnis: M_{SD} = 12,42 % /, dto.
- Besondere/hervorzuhebende Eigenschaften : Schwach ausgebildete hydrophobe Oberflächen-Charakteristika

3.4 Kombinations-Herstellungsstufe i = 4 (Di = 6,583)

3.4.1 Technisch-technologische Anfangs- und Randbedingungen

- wie Pkt.: 3.1.1; zuzüglich:
- Ummantelung des Energieträgers mit flüssigen organischen Kohlenstoff-Spendersystemen der aliphatischen Reihe, wie Grenzkohlenwasserstoffe sowie ein- und mehrwertige Alkohole (Ethylenglycol, u.a.):
 - Dicke der Ummantelung vor der Kühlmediumvorlage : D_m = 3 mod HDR / mod D_{ET}
 - Masse des Kohlenstoff-Spendersystems entsprechend Formel / 2 / in Gramm (g):

$$M_{KS} = \frac{A(\%) \cdot M_{ET}}{100 - A(\%)} / 2 /$$

M_{ET} - Masse des Energieträgers

A(%) = %-Anteil des Kohlenstoffspenders im Gesamtsystem (Masse Energieträger + Masse Kohlenstoffspender)
13,8 < A(%) < 15,1

3.4.2 Prozeßmechanismen

- Martensit – Kristallbildungsmechanismus mit ausschließlicher Hybridisierung
- Prozeßergebnis: $M_{SD} = / 31,6 \% /$, dto.
- Besondere/hervorzuhebende Eigenschaften : Hydrophobe Oberflächen-Charakteristika

3.5 Kombinationss-Herstellungsstufe i = 5 (Di = 10,917)

3.5.1 Technisch-technologische Anfangs- und Randbedingungen

- wie Pkt.: 3.4.1; abänderlich:
- Ummantelung des Energieträgers mit flüssigen organischen Kohlenstoff-Spendersystemen der Reihe Ungesättigte Alkohole (Propargyl-Alkohol, Allylalkohol) sowie aromatische Verbindungen (Benzol; Nitrobenzol; Acetonitril).
 - Ummantelungsgeometrie, dto. Pkt.: 3.4.1
 - Masse des Kohlenstoff-Spendersystems nach Formel /2/, bei

$$12,8 < A(\%) < 17,3$$

3.5.2 Prozeßmechanismen

- Martensit-Kristallbildungsmechanismus mit ausschließlicher Hybridisierung
- Prozeßergebnis: $M_{SD} = / 52,4 \% /$, dto.
- Besondere/hervorzuhebende Eigenschaften : Stark hydrophobe (polare) Oberflächen-Charakteristike

Beispiel:

- Volumen des Hoch-Druck-Reaktor : $1,0 \text{ m}^3$
- Masse des Energieträgers : 100 g
- Masse des Kohlenstoff-Spendersystems : $\geq 17,65 \text{ g}$ (nach Formel / 2 /), bei $A = 15 \%$
- Eingesetztes Kohlenstoff-SpenderSystem : Aceto – Nitril (technisch rein)
- Dicke der Energieträger-Ummantelung : $\geq 30 \text{ mm}$ Aceto-Nitril (plus) $\geq 30 \text{ mm} \text{ H}_2\text{O}$
- Parameter wie 3.1.1
- Prozeßergebnis : $M_{SD} = 52,4 \text{ g}$ Struktur - Diamanten

3.6 Kombinations-Herstellungsstufe $i = 6$ ($D_i = 1^\circ$)

3.6.1 Technisch-technologische Anfangs- und Randbedingungen

- Wie Pkt.: 3.1.1, abänderlich:
- Ummantelung des Energieträgers, mit einer wässrigen Slurry ($5 < H_2O \% < 8$) von SD (Kompaktierungsträger) der Technologie-Stufen 3.1 - 3..5:
 - Masse der Kompaktierungsträger : $M_p = 1,35 M_{ET}$
 - Ummantelungsgeometrie wie Pkt.: 3.4.1

3.6.2 Prozeßmechanismen

- Diffusions- und Martensit-Kristallbildungsmechanismus mit Promovierungen
- Prozeßergebnis: / $\geq 50\%$ / polykristalline Struktur-diamantensysteme bezogen auf 100 % - Masse der eingesetzten Kompaktierungsträger .
- Besondere/hervorzuhebende Eigenschaften : Feste sp^3 – Polykristall-Strukturen mit zwitterionischen Oberflächeneigenschaften in Größenbereichen:
 - Kristallit-Durchmesser : 5 – 15 nm
 - Polykristall-Durchmesser : 1 – 20 μm

4. Vorteile der Erfindung

- Verfügbarkeit einer wirtschaftlichen und effizienten Technologie für die industrielle und kontinuierliche Herstellung von monokristallinen und polykristallinen Struktur-Diamanten für technisch-industrielle Massenanwendungen.
- Die Kern- bzw. Zentralstufe der voliegenden Technologie bildet dabei die Kombinations-Herstellungsstufe gemäß Punkt 3.2 mit den Kernparametern : $i = 2$ bei $D_i = 1,625$. Damit ist nachstehendes gewährleistet:
 - Basistechnologie für die Erzeugung von SD mit zwitterionischen Oberflächeneigenschaften sowie für
 - die Herstellung von polykristallinen Diamant-Strukturen.
 - Durch Variation der technologischen und technischen Anfangs- und Randparameter ist damit die industrielle Herstellung von Struktur-Diamanten mit unterschiedlichsten (gewünschten, dotierten) System- und Einzeleigenschaften sowie mit ökonomisch erforderlichen Ausbeuten möglich.
- Erreichung effektiver technologischer Produktausbeuten bis $> 50\%$, bezogen auf die Masse der eingesetzten Energieträger.
- Möglichkeit der technisch-industriellen Herstellung von Struktur-Diamanten unter wirtschaftlich effizienten Gesichtspunkten mit 100-%iger Reinheit der kubischen Diamant-Phase sowie mit neuen und dotierten Eigenschaften (Anlage: Datenblatt – Spezifikation).

5. Patentansprüche

Ergeben sich aus den dargestellten Vorteilen, aus der dargestellten Abhilfe gegenüber den Nachteilen des Standes der Technik, aus den beschriebenen technologischen Verfahrensschritten aus der Grundlage einer Neuen Zentral- /Basis-Technologie sowie aus den eingesetzten Träger- und Spendersystemen, den gewonnenen Erkenntnissen über die chemisch-physikalischen Bildungsmechanismen und bezogen auf die Morphologie und die Spezifik der herstellbaren Struktur-Diamanten in mono- und polykristalliner Modifikation.

DATENBLATT - SPEZIFIKATION

Modifikationsfarbe	dunkel bis hell grau bzw. gelblich
Phasenanteil, Diamant	98 - 100 % [(111)50/37 = 2 O]
Komform	ogival bzw. blockig isometrisch
	ogival bzw. blockig isometrisch
Körnungsbereich	5 - 20.000 nm
	50 - 50.000 nm
Schüttdichte, mittlere	0.4 g / cm ³
Dichte, pykrometrische	3.42 g / cm ³
Oberfläche, spezifische	200 - 350 m ² / g
Magnetisierbarkeit, spez.	< 4 x 10 ⁻³ m ³ / kg
Zeta-Potential	-15 / +10 mV
Bestandteile, unverbrennbar	< 2 %
Anteile, flüchtige	< 3 %
 Beimengungen	
Wasserstoff	< 0.9 %
Stickstoff	< 2.0 %
Sauerstoff	< 10.0 %
Eisen	< 0.1 %
Calcium	< 0.4 %
Aluminium	0.03 %
Kupfer	< 0.03 %
Silizium	< 0.4 %
Blei	< 0.002 %
Antimon	< 0.001 %
Kalium	< 0.08 %
 Wärmekonduktivität	1300 - 2100 W / mK
Thermodiffusivität	7.0 - 11.0 cm ² / s
Ausdehnungskoeffizient, linear	1.1-3.6 x 10 ⁻⁶ / K
Oxidationstemperatur a.d. Luft	> 400 °C
Graphitisierungstemperatur in Vakuum	1100 - 1250 °C

Tabelle1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

6x2

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:



BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS



LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)